



(19) **SU** (11) **1 706 174** (13) **A3**  
(51) МПК<sup>6</sup> **C 07 D 209/48**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО  
ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ СССР

(21), (22) Заявка: 4648605/04, 08.02.1989

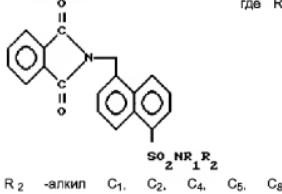
(46) Дата публикации: 10.10.1995

(56) Ссылки: Авторское свидетельство СССР N  
1648054, 1648055, кл. C 07C143/80, 1987.

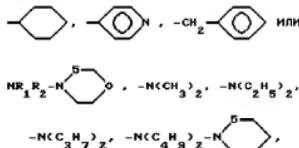
(71) Заявитель:  
Институт биохимии АН ЛитССР,  
Институт молекулярной генетики АН СССР  
(72) Изобретатель: Недропасов А.А.,  
Палайма А.И., Бутенас С.Ю., Баранаускас Г.Ю.  
(73) Патентообладатель:  
Институт биохимии Литовской АН

(54) N-ЗАМЕЩЕННЫЕ 5-ФТАЛИМИДОНАФТАЛИН-1-СУЛЬФАМИДЫ В КАЧЕСТВЕ ПОЛУПРОДУКТОВ ДЛЯ  
ПОЛУЧЕНИЯ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОНАФТАЛИНСУЛЬФАМИДОВ

(57) Изобретение относится к  
гетероциклическим соединениям, в частности  
к N-замещенным  
5-фталимиданофталипин-1-сульфамидам ф-пы  
где R<sub>1</sub>-H



R<sub>2</sub> -алкил C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>8</sub>



которые могут быть использованы в качестве  
полупродуктов для получения N-замещенных  
аминонафталинсульфамидов. Цель  
выявление новых промежуточных  
соединений. Получение ведут переводом  
фталимиданофталинсульфамидов в  
аминонафталинсульфамиды действием  
гидразиногидрата в органическом  
растворителе. 3 табл.

SU 1 7 0 6 1 7 4

SU 1 7 0 6 1 7 4 A 3



(19) SU (11) 1 706 174 (13) A3  
(51) Int. Cl. 6 C 07 D 209/48

STATE COMMITTEE  
FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 4648605/04, 08.02.1989

(46) Date of publication: 10.10.1995

(71) Applicant:  
Institut biokhimii AN LitSSR,  
Institut molekuljarnoj genetiki AN SSSR

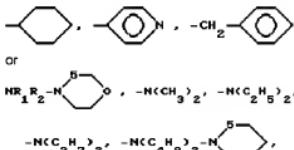
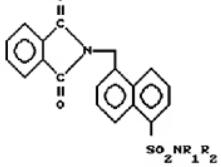
(72) Inventor: Nedospasov A.A.,  
Palajma A.I., Buternas S.Ju., Baranauskas G.Ju.

(73) Proprietor:  
Institut biokhimii Litovskoj AN

(54) N-SUBSTITUTED 5-PHTHALIMIDONAPHTHALENE-1-SULFAMIDES AS SEMIPRODUCTS FOR SYNTHESIS  
OF N-SUBSTITUTED AMINONAPHTHALENESULFAMIDES

(57) Abstract:

FIELD: heterocyclic compounds.  
SUBSTANCE: product: N-substituted 5-phtalimidonaphthalene-1-sulfamides of the formula



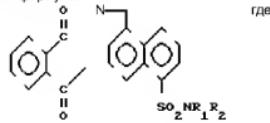
Synthesis is carried out by conversion of phthalimidonaphthalenesulfamides to aminonaphthalenesulfamides by action with hydrazine hydrate in organic solvent. Synthesized compounds can be used as semiproducts for synthesis of N-substituted aminonaphthalenesulfamides. EFFECT: detection of new intermediate compounds. 3 tbl

SU 1706174 A3

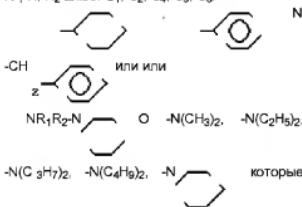
SU 1706174 A3

СУ 1706174 А3

Изобретение относится к производным аминонафтилсульфокислот, конкретно к замещенным 5-фталimidонафтилин-1-сульфамидам 1 общей формулы



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> алкил C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>8</sub>



которые могут быть использованы в химической промышленности для получения N-замещенных 5-аминонафтилин-1-сульфамидов или их солей.

Целью изобретения является усовершенствование синтеза конечных продуктов и расширение ассортимента веществ для создания аналитических наборов.

При мер 1. Пиридиниевая соль 5-фталimidонафтилин-1-сульфокислоты.

223 г (1 моль) технической 5-аминонафтилин-1-сульфокислоты и 148 г (1 моль) фталевого ангидрида кипятят в 1 л пиридина. Через 1 ч начинает выпадать осадок. Кипятят еще 3 ч, оставляют при комнатной температуре на 20 ч. Выпавший осадок отсыпают, промывают пиридином, потом водой. Высыпают при 100°C и перекристаллизовывают из воды. Получают 335 г аналитически и хроматографически чистого продукта (выход 82%) с т.пл. 260-262 °C, R<sub>f</sub> 0,58 (бутанол-хуксусная кислота-вода 4:1:2).

Найдено, С 63,98, Н 3,74; N 6,68; S 0,96  
С<sub>23</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Вычислено, С 63,88, Н 3,73; N 6,48; S 7,41

При мер 2.

5-Фталimidонафтилин-1-сульфонилхлорид

86,5 г (0,2 моль) пиридиниевой соли 5-фталimidонафтилин-1-сульфокислоты и 120 г пятихлористого фосфора заливают 800 мл четыреххлористого углерода и кипятят 5 ч. При пониженнем давлении упаривают сначала растворитель, а затем образовавшуюся в ходе реакции хлорокись фосфора. Содержимое вытирают в 5 л ледяной воды и через 1 ч отсыпают продукт. Промывают его водой, сушат на воздухе в течение 20 ч, затем в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Получают 71 г (выход 95%) аналитически, хроматографически чистого цепевого продукта (при необходимости перекристаллизовывают из толуола) с т.пл. 227-231 °C, R<sub>f</sub> 0,42 (алуфоп; бензол).

Найдено, С 57,98; Н 2,59; N 3,80; S 8,18;

Cl 9,05

С<sub>18</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>SCl

Вычислено, С 58,15; Н 2,71; N 3,77, S 8,02; Cl 9,53.

При мер 3  
5-Фталimidонафтилин-1-(N,N-пентаметилен):сульфамид.

11 мл (0,11 моль) пиперидина и 14 мл (0,1 моль) триэтамина растворяют в 500 мл ацетона, добавляют в течение 10 мин 37,1 г (0,1 моль)

5-Фталimidонафтилин-1-сульфонилхлорида и перемешивают при 20°C 4 ч. Ацетон отгоняют при пониженнем давлении, остаток заливают 1 л воды и через 20 ч отсыпают продукт, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из метанола и получают 38,5 г (выход 92%) хроматографически чистого продукта с т.пл. 298-300 °C, R<sub>f</sub> 0,71 (алуфоп, диэтиловый эфир-бензол 1:1).

Найдено, С 65,51; Н 4,86; N 6,40; S 7,09  
С<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Вычислено, С 65,70; Н 4,79; N 6,66; S 7,62; ПМР-спектр (δ м.д. ДМСО): 1,45 (CH<sub>2</sub>) 3,13 (CH<sub>2</sub>).

При мер 4.

5-Фталimidонафтилин-1-метилсульфамид

15 мл (0,11 моль) 25%-ного водного раствора метиламина и 14 мл (0,1 моль) триэтамина растворяют в 500 мл ацетона, добавляют в течение 10 мин 37,1 г (0,1 моль)

5-Фталimidонафтилин-1-сульфонилхлорида, перемешивают при 20°C 4 ч. Последующая обработка, как в примере 3, т.пл. 194-196 °C, R<sub>f</sub> 0,58 (сульфоп, диэтиловый эфир-бензол 1:1). Выход 93%

Найдено, С 82,28; Н 3,89; N 6,80; S 8,25  
С<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Вычислено, С 82,29; Н 3,86; N 7,64; S 8,75; ПМР-спектр (δ м.д. ДМСО): 2,46 (C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>). Характеристики остаточных соединений,

полученных по методике примеров 3 или 4, даны в табл. 1.

При мер 5  
5-Аминонафтилин-1-(N,N-пентаметилен):сульфамид

4,20 г (0,01 моль) 5-Фталimidонафтилин-1-(N,N-пентаметилен):сульфамид заливают 50 мл метанола, прибавляют 0,5 мл (0,01 моль) гидразиноди и кипятят 4,5 ч. Метанол отгоняют, остаток экстрагируют 2х20 мл кипящего хлороформа, экстракт упаривают и остаток перекристаллизовывают из метанола. Получают 2,85 г (выход 98%) целевого продукта с т.пл. 155-159 °C, R<sub>f</sub> 0,63 (хлороформ- этилацетат 1:1).

λ<sub>max</sub> 257 нм (ε<sub>max</sub> = 23600 л/см моль),  
λ<sub>max</sub> 343 нм (ε<sub>max</sub> = 4320 л/см моль),  
λ<sub>max</sub> 380 нм (ε<sub>max</sub> = 4000 л/см моль).

Условия снятия фталимидной защиты у остаточных соединений 1 и физико-химические свойства замещенных 5-аминонафтилин-1-сульфамидов приведены в табл. 2 и 3.

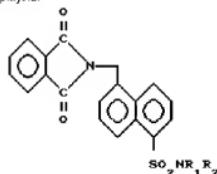
Таким образом, предлагаемый способ с использованием в качестве промежуточных соединений 1 позволяет усовершенствовать процесс за счет сокращения дорогостоящего трифтормуксусного ангидрида, скратить стадийность и расширить ассортимент

конечных 5-аминонафталин-1- сульфамидов.

**Формула изобретения:**

Н-Замещенные

5-фталимидонафталин-1-сульфамиды общего  
формулы



где R<sub>1</sub> H; R<sub>2</sub> алкил C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>8</sub>  
5      или      -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N-      -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- ,  
или      NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O- ,  
10      -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, -N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>.

в качестве полупродуктов для получения  
N-замещенных аминонафталинсульфамидов

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

+

S U 1 7 0 6 1 7 4 A 3

S U 1 7 0 6 1 7 4 A 3

Таблица 1

## Характеристики фталиминонафтальпурофанидов

Опыт	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Температура плавления, °С	Выход, %	Брутто-формула			Данные элементного анализа, % (найдено/вычислено)		
					лэ	C	H	N		
1	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	251-254 231-234	97 81	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	63.24/63.15 64.96/64.96	4.21/4.24 5.00/4.94	7.40/7.36 6.80/6.86		
2	H	и-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	287-288	93	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64.94/64.69	4.98/4.94	6.89/6.86		
3	H	т-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	265-267	85	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64.85/64.69	4.88/4.94	6.80/6.86		
4	H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	155-157	92	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65.54/65.39	5.26/5.25	6.67/6.63		
5	H	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	155-158	98	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	67.42/67.22	6.14/6.07	6.11/6.03		
6					C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	66.41/66.34	5.11/5.10	6.53/6.45		
7	H		270-273	94	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64.27/64.33	3.46/3.52	9.89/9.78		
8	H		216-218	73	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64.82/67.86	4.19/4.10	6.14/6.33		
9	H		239-240	94	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	67.82/67.86	4.38/4.29	6.87/6.63		
10			211-215	95	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	62.78/62.55				
11	CH <sub>3</sub>		214-217	92	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	62.36/63.15	4.23/4.24	7.59/7.36		
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		202-204	93	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64.54/64.69	4.96/4.94	6.72/6.86		
13	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		171-173	96	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	66.49/66.04	5.61/5.54	6.54/6.42		
14	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		168-171	96	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	67.43/67.22	6.08/6.07	6.28/6.03		

Продолжение табл. 1

Опыт	Данные элементного анализа, % (найдено/ вычислено)	ГИМР-спектр			
		S	(R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> )	ДМСО.	δ м.д.)
1	8.39/8.43	0.96 (CH <sub>3</sub> )		2.86 (CH <sub>2</sub> )	2.85 (CH <sub>2</sub> )
2	7.83/7.85	0.71 (CH <sub>3</sub> )	1.27 (CH <sub>2</sub> )	1.27 (CH <sub>2</sub> )	2.61 (CH <sub>2</sub> )
3	7.69/7.85	0.76 (CH <sub>3</sub> )	1.58 (CH)		
4	7.82/7.85	1.10 (CH <sub>3</sub> )			
5	7.39/7.59	0.75 (CH <sub>3</sub> )	1.15 (CH <sub>2</sub> )	2.83 (CH <sub>2</sub> )	
6	6.89/6.90	0.78 (CH <sub>3</sub> )	1.10 (CH <sub>2</sub> )	2.79 (CH <sub>2</sub> )	
7	7.05/7.38	1.28 (CH <sub>2</sub> )		3.02 (CH)	
8	7.60/7.47	6.93 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )		8.24 (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )	
9	6.99/7.25	4.08 (CH <sub>2</sub> )		7.16 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	
10	7.11/7.59	3.16 (CH <sub>2</sub> )		3.62 (C-H <sub>2</sub> )	
11	8.35/8.43	2.77 (CH <sub>3</sub> )			
12	7.29/7.35	1.01 (CH <sub>3</sub> )	3.36 (CH <sub>2</sub> )	3.21 (CH <sub>2</sub> )	
13	7.07/7.34	0.73 (CH <sub>3</sub> )	1.47 (CH <sub>2</sub> )		
14	6.88/6.90	0.67 (CH <sub>3</sub> )	1.18 (CH <sub>2</sub> )	3.22 (CH <sub>2</sub> )	

Таблица 2

Получение 5-аминонафталин-1-сульфамидов

Опыт	Исходный 5-фталimidонифталинил-1-сульфамид (NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> )	Количество 5-фталimidонифталинил-1-сульфамида, г	Количество гидразингидрата, мг	5-Аминонафталин-1-сульфамид (NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> )		Выход, %
				Г	Г'	
1		3.7	0.5		2.0	84
2		3.8	0.5		1.9	77
3		4.1	0.5		2.0	73
4		4.1	0.5		2.4	85
5		4.1	0.5		2.6	92
6		4.2	0.5		2.2	75
7		4.6	0.5		2.3	69
8		4.3	0.5		2.8	93
9		4.4	0.5		2.5	80
10		4.3	0.5		2.0*	60

Продолжение табл. 2

Опыт	Исходный 5-фталimidодифта-	Количество 5-	Б-Аминонафтальин-	Выход	
				г	%
11	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,8	0,5	2,3	90
12	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,1	0,5	2,7	95
13	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,4	0,5	2,5	80
14	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,6	0,5	2,8**	75
15	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,2	0,5	2,8	97

Создано в виде союза с Метанолом.

— выделено в виде гидрохлорида.

Таблица 3

## Характеристики 5-аминонафталин-1-сульфамидов

Опыт	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Температура плавления, °С	Выход, %	R'	Брутто-формула	Данные элементного анализа, %	
							C (найдено/вычислено)	H
1	H	CH <sub>3</sub>	204-208	84	0.28	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	55.86/55.91	5.18/5.12
2	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	130-133	77	0.45	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	57.70/57.58	5.63/5.64
3	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	115-117	73	0.51	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	60.11/60.41	6.25/6.52
4	H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	138-139	85	0.52	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	60.64/60.41	6.41/6.52
5	H	γ-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	213-214	92	0.43	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	60.47/60.41	6.50/6.52
6	H	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>	97-98	75	0.53	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	62.06/61.62	6.89/6.89
7	H	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	88-90	69	0.54	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	65.04/64.64	7.80/7.84
8	H		235-234	93	0.38	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	63.31/63.13	6.61/6.62
9	H		180-184	80	0.52	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	65.38/65.36	5.24/5.16
10	H**		140-144	60	0.05	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	58.99/57.99	5.40/5.17
11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	127-128	90	0.56	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	57.71/57.58	5.66/5.64
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	104-107	95	0.69	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	60.24/60.41	6.53/6.52
13	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	143-144	80	0.64	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	62.75/62.72	7.19/7.24
14	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> **	133-137	75	0.83	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	58.29/58.29	7.26/7.34
15	-		181-182	97	0.56	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	57.72/57.52	5.55/5.52

Продолжение табл. 3

Опыт	Данные элементного анализа, % (найдено/вычислено)	ГИР-спектр			
		S	(R1) R2	ДМСО	Δ M, А.
1	13.42/13.57	2.38 (CH <sub>3</sub> )	2.38 (CH <sub>2</sub> )	2.72 (CH <sub>2</sub> )	2.74 (CH <sub>2</sub> )
2	12.88/12.81	0.83 (CH <sub>3</sub> )	0.64 (CH <sub>3</sub> )	1.20 (CH <sub>2</sub> )	2.46 (CH <sub>2</sub> )
3	10.82/11.52	0.67 (CH <sub>3</sub> )	1.00 (CH <sub>3</sub> )	1.48 (CH <sub>2</sub> )	1.48 (CH <sub>2</sub> )
4	10.99/11.52	0.67 (CH <sub>3</sub> )	0.66 (CH <sub>3</sub> )	1.07 (CH <sub>2</sub> )	2.75 (CH <sub>2</sub> )
5	11.51/11.52	0.66 (CH <sub>3</sub> )	0.66 (CH <sub>3</sub> )	0.66 (CH <sub>2</sub> )	0.66 (CH <sub>2</sub> )
6	10.54/10.96	0.78 (CH <sub>3</sub> )	0.78 (CH <sub>3</sub> )	1.01 (CH <sub>2</sub> )	2.71 (CH <sub>2</sub> )
7	9.38/9.58	1.20 (CH <sub>3</sub> )	3.95 (CH <sub>3</sub> )	2.89 (CH <sub>2</sub> )	2.89 (CH <sub>2</sub> )
8	10.02/10.53	3.95 (CH <sub>3</sub> )	7.10 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	7.10 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	7.10 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
9	10.40/10.26	1.84 (CH <sub>3</sub> )	3.12 (OH)	3.12 (OH)	3.12 (OH)
10	9.61/9.67	2.69 (CH <sub>3</sub> )	0.92 (CH <sub>3</sub> )	3.24 (CH <sub>2</sub> )	3.24 (CH <sub>2</sub> )
11	12.38/12.81	0.92 (CH <sub>3</sub> )	0.67 (CH <sub>3</sub> )	1.38 (CH <sub>2</sub> )	1.38 (CH <sub>2</sub> )
12	11.49/11.52	0.67 (CH <sub>3</sub> )	0.68 (CH <sub>3</sub> )	1.20 (CH <sub>2</sub> )	1.20 (CH <sub>2</sub> )
13	10.37/10.46	8.54/8.64	2.97 (CH <sub>2</sub> )	3.48 (CH <sub>2</sub> )	3.48 (CH <sub>2</sub> )
14					
15					
		10.68/10.97			

\* Хлороформ-этанолет 2:1

\*\* Сольват с метанолом

\*\*\* Гидрохлорид (количество Cl в опыте 14 9.47/9.56).